

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①2 **Offenlegungsschrift**  
①0 **DE 196 30 826 A 1**

⑤1 Int. Cl.®:  
**C 02 F 1/58**  
C 02 F 9/00  
C 02 F 1/44  
E 04 H 4/18

②1 Aktenzeichen: 196 30 826.7  
②2 Anmeldetag: 31. 7. 96  
④3 Offenlegungstag: 5. 2. 98

DE 19630826 A1

⑦1 Anmelder:  
Duro-Galvanit Chemie, 44851 Herne, DE

⑦4 Vertreter:  
Cohausz Hase Dawidowicz & Partner, 40237  
Düsseldorf

⑦2 Erfinder:  
Krein, Hans Jürgen, 44853 Herne, DE

⑤5 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 44 33 287 A1  
DE 43 27 599 A1  
DE 39 32 174 A1  
DE 27 07 471 A1  
DE 94 04 193 U1  
DE-GM 76 15 201  
GB 22 80 430 A

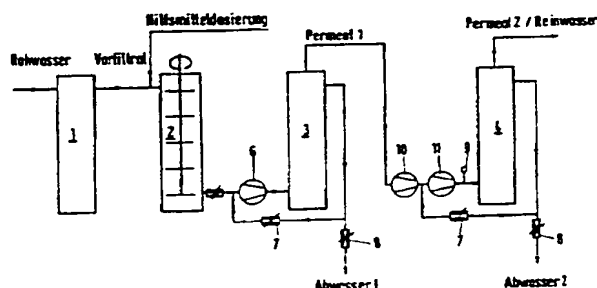
US 53 44 586 A  
US 51 35 654 A  
US 50 32 265 A  
US 47 24 079 A  
US 50 73 547  
US 47 84 763  
EP 04 45 347 A2  
EP 03 79 040 A1

SEELS, Frank H.: Industrial Water Pretreatment. In:  
Chemical Engineering/Deskbook Issue/ Feb. 26,  
1973, S.27-32;  
Chemical Abstracts: Vol.105, 1986, Ref. 158274p;  
Vol.103, 1985, Ref. 58683m;  
Vol. 95, 1981, Ref. 29740p;  
Referat aus Patents Abstracts of Japan, Derwent  
Publication LTD, London, Ref. 94-283248/35 zu  
JP 06211643-A;  
Ref. 94-011314/02 zu JP 05317865-A;  
Ref. 93-373801/47 zu JP 05277499-A;

⑤4 Verfahren zur Aufbereitung von Chlor und gegebenenfalls chlororganische Verbindung enthaltendem Rohwasser, insbesondere Badwasser, sowie Vorrichtung zur Durchführung des vorgenannten Verfahrens

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung von Chlor und gegebenenfalls chlororganische Verbindung enthaltendem Rohwasser, wobei

- wenigstens eine Behandlung mit wenigstens einem chlor-entfernenden Mittel und wenigstens eine wenigstens einstufige Membranfiltration des behandelten Wassers erfolgt sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens enthaltend:
- wenigstens einen Vorfilter 1,
- wenigstens einen Reaktor 2 zur Behandlung des gegebenenfalls vorfiltrierten Rohwassers mit dem Dechlorierungsmittel und gegebenenfalls einem enthärtenden Mittel sowie
- wenigstens einen Membranfilter 3, 4.



DE 19630826 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen  
BUNDESDRUCKEREI 12. 97 702 066/181

10/25

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung von Chlor und gegebenenfalls chlororganische Verbindung enthaltendem Rohwasser, insbesondere Badwasser, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens der vorgenannten Art.

Bei der Aufbereitung von Schwimm- und Badebckenwasser ist zu jeder Zeit an jeder Stelle des Beckens eine Wasserbeschaffenheit sicherzustellen, die ein Infektionsrisiko des Badegastes ausschließt. Dazu muß eine hinreichend große, zeitlich konstante Desinfektionsmittelmengen aufrechterhalten werden. Um unnötig hohe Desinfektionsmittelgaben zu vermeiden, muß ein optimale Beckendurchströmung gewährleistet und durch eine laufende Wasseraufbereitung ein Entzug der ständig durch die Badenden eingetragenen Verunreinigungen sichergestellt sein. Als Verfahrenskombinationen sind nach dem Stand der Technik zugelassen: Die Verfahrensfolge Flockung, Filtration, Chlorung, die Verfahrensfolge Flockung, Filtration, Behandlung mit Chlor und Chlordioxid, die Verfahrensfolge Flockung, Filtration, Ozonung, Aktivkohlefiltration und Chlorung bzw. die Verfahrensschrittfolge Aktivkohle/Kieselgur-Anschlammfiltration gefolgt von Chlorung.

Es ist bekannt, daß die festgelegten Belastungsgrenzwerte für Schwimmbadwasser bisher nur durch ständigen Wasser-Teilaustausch, das heißt Entsorgung eines Teilvolumens und Vermischung des Restvolumens mit Frischwasser (Trinkwasser oder aufbereitetes Brunnenwasser mit Trinkwasserqualität) eingehalten werden können.

Die Ursache hierfür sind gesetzliche Vorschriften zur Schwimmbadwasserhygiene und die bisherige Filtertechnik, die im wesentlichen aus mit Sand gefüllten Filterbehältern besteht. Diese Sandfilter sind zwar sehr gut zur Enttarnung von groben Partikeln wie z. B. Haare, Schmutzteilen usw. geeignet, aber das Ausfiltern von sehr feinen Schwebeteilchen und Trübstoffen bereitet bereits Schwierigkeiten. Nur durch den Zusatz von chemischen Mitteln, sogenannten Flockungsmitteln, können diese feinen Teilchen zu größeren, filterbaren Teilen agglomeriert werden.

Im Schwimmbadwasser sammeln sich jedoch auch wasserlösliche und emulgierbare Substanzen, angefangen von Schweiß über Reste von Hautcreme, Sonnenschutz, Haarpflegemittel bis zu Harnstoff. Diese wasserlöslichen Stoffe können mit herkömmlichen Filtern nicht entfernt werden. Ein weiteres Problem stellt die durch Wasserverdunstung und Nachfüllung ständig steigende Wasserhärte dar, die ebenfalls nur durch den ständigen Austausch erheblicher Wassermengen soweit unter Kontrolle gehalten werden kann, daß Inkrustierungen in der Badtechnik weitgehend verhindert werden können. Analysen von Beckenwasser unterschiedlicher Bäder zeigten Wasserhärten zwischen 35° und 43° dH, die in offenen Gerinnen (Überlaufrinnen) zu Wassersteinbildung von 3 bis 10 cm pro Jahr führen.

Um die strengen gesetzlichen Auflagen zu erfüllen und die festgelegten Grenzwerte nicht zu überschreiten, sind die Schwimmbadbetreiber bisher gezwungen, während des Badebetriebes ständig Beckenwasser ins Abwasser zu schicken und durch neues, unbelastetes Trinkwasser zu ersetzen. Auf diese Weise müssen pro Badegast 60 bis 70 Liter Wasser ausgetauscht werden. Bei hohen Belastungen, z. B. durch Sonnenschutzmittel und Hautschweiß an sonnigen Tagen in Freibädern kann diese Menge sogar 100 Liter pro Badegast erreichen.

Kleine Hallenbäder, mit einem 25 m-Becken, kommen so zu einem Wasser-/Abwasservolumen von 5000 bis 6000 Kubikmeter pro Jahr. Große Freizeitbäder erreichen bis zu 200.000 Kubikmeter.

Abgesehen von den inzwischen erheblichen Kosten, muß man feststellen, daß in Schwimmbädern kostbares Wasser in großen Mengen verschwendet wird, weil keine geeignete Technik zur Verfügung steht, die an sich geringen Mengen an wasserlöslichen Verunreinigungen aus dem Wasser zu entfernen. Der Gesetzgeber hat den Höchstwert für sogenannte Organochlor-Verbindungen, das sind Stoffe die zum Beispiel aus Hautschweiß oder anderen in das Wasser eingetragenen, organischen Verbindungen und Chlor entstehen, auf 0,5 Gramm pro Kubikmeter Wasser festgelegt. Eine Herabsetzung der heutigen Grenzwerte ist seit etwa 7 Jahren angestrebt, wird jedoch von den gesetzgebenden Gremien ebenso lange zurückgehalten, da bisher keine geeignete Recycling-Technik für Schwimmbadwasser zur Verfügung steht und eine weitere Belastungserhöhung des Wasser- und Abwasserkreislaufes vermieden werden soll.

Ausgehend von den geschilderten Problemen liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein wirksames und ökologisch weitgehend unbedenkliches Verfahren zur Aufbereitung von Chlor und gegebenenfalls chlororganische Verbindungen enthaltendem Rohwasser, vorzugsweise Badwasser, insbesondere abgedatetem Schwimmbadwasser, bei gleichzeitig erheblicher Reduzierung des Frischwasserbedarfs und der Abwassermenge, bereitzustellen.

Die vorgenannte Aufgabe wird durch ein im wesentlichen zweistufiges Verfahren gelöst, bei dem auf wenigstens eine Behandlung mit wenigstens einem chlorentfernenden Mittel eine wenigstens einstufige Membranfiltration des behandelten Wassers erfolgt.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens erfolgt die Behandlung mit dem chlorentfernenden Mittel, das das im Rohwasser enthaltene freie Chlor und/oder die dort enthaltenen chlororganischen Verbindungen dechloriert werden. Die Entfernung von freiem Chlor aus dem Rohwasser erfolgt typischerweise entweder physikalisch durch Absorptionsmittel oder durch chemische Umsetzung beispielsweise von Natriumthiosulfat in Gegenwart einer Alkalibase, wie insbesondere Natrium- oder Kaliumhydroxid. Weitere chemische Umsetzungsmöglichkeiten zur Entfernung von freiem Chlor sind organische oder anorganische Perverbindungen, wie beispielsweise Alkalipercarbonate oder Alkaliperborate. Komponenten zur Entfernung von freiem Chlor werden typischerweise in Mengen von 3 bis 12 g/m<sup>3</sup> Rohwasser, vorzugsweise 5 bis 8 g/m<sup>3</sup> Rohwasser eingesetzt. Zusätzlich zu dem freien Chlor entfernenden Mittel kann auch ein Mittel eingesetzt werden, mit dem im Rohwasser gegebenenfalls enthaltene chlororganische Verbindungen entfernt werden. Dies geschieht üblicherweise in der Art, daß die Organochlorverbindung entweder durch Umsetzen mit einem anorganischen Iodid oder einer entsprechenden Tetraalkylamonium- oder Tetraalkylphosphoniumverbindung in das entsprechende Iodid umgewandelt wird, welches in Gegenwart einer Mineralbase, wie beispielsweise Kali- oder Natronlauge, zum entsprechenden dechlorierten Alkohol im Sinne einer nucleophilen Substitution umgesetzt wird. Dieses chlororganische Verbindungen dechlorierende Mittel, wird üblicherweise in einer Menge von 1 bis 6 g/m<sup>3</sup>, vorzugsweise aber 2 bis 4 g/m<sup>3</sup> eingesetzt. Bevorzugt ist es, dieses vorgenannte chlorentfernende Mittel zusammen mit dem die chloror-

ganische Verbindung dechlorierenden Mittel in einem Mengenverhältnis von 1:1 bis 1:0,2, vorzugsweise 1:0,4 bis 1:0,6 einzusetzen.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann vor, während oder nach der Behandlung mit dem chlorentfernenden Mittel eine Behandlung mit einem wasserenthärtenden Mittel erfolgen. Hierunter versteht man zunächst beispielsweise polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen, neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können. Dies sind beispielsweise Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze sowie die Gemische aus Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze bzw. Gemische aus Kalium- und Kaliumsalzen. Die Mengen dieses wasserenthärtenden Phosphats können im Bereich von 5 bis 50 g/m<sup>3</sup> Wasser, vorzugsweise 20 bis 30 g/m<sup>3</sup> liegen. Aus ökologischen Gründen sind allerdings derartige wasserenthärtende Mittel frei von solcher. Phosphaten. Als weitere mögliche Wasserenthärter können beispielsweise auch organische Polymere synthetischen Ursprungs, vor allen Dingen Polycarboxylate eingesetzt werden. In Betracht kommen beispielsweise Polyakrylsäuren und Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Natriumsalze dieser Polymersäuren. Weiterhin können oxydierte Stärken oder Polyaminosäuren, Polyglutaminsäure oder Polyasparginsäure eingesetzt werden. Insbesondere können als wasserenthärtende Mittel auch Substanzen eingesetzt werden, die einen Threshold-Effekt ausüben, d. h. durch diese Substanzen wird die Auffällung der Härtebildner also insbesondere Magnesium und Calciumsalzen erheblich verzögert. Diese Zusätze bewirken weiterhin, daß die Härtebildner nicht in kristalliner Form ausgeschieden werden, sondern in flockig amorpher Form. Beispielsweise sind hier die komplexbildenden Phosphonsäuren zu nennen. Beispielhaft seien hier 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotris(methylenphosphonsäure), 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) genannt. Weiterhin können als derartige Thresholder auch Hydroxycarbonsäuren, wie beispielsweise die Fruchtsäuren Zitronensäure, Apfelsäure, Mono-, Dihydroxybernsteinsäure, Alphahydroxypropionsäure und Glucosesäure eingesetzt werden. Die Menge derartiger als wasserenthärtendes Mittel eingesetzter Substanzen wird üblicherweise in Mengen von 2 bis 30 g/m<sup>3</sup> Rohwasser, vorzugsweise 8 bis 12 g/m<sup>3</sup> Rohwasser eingesetzt.

Sollen alkalische oder saure Reagenzien der vorgenannten Mittel verwendet werden, so sind wenigstens 2 Reaktoren oder 1 Reaktor mit wenigstens 2 Reaktionszonen erforderlich.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des vorgenannten Verfahrens kann zusätzlich vor, während und nach der Behandlung mit dem chlorentfernenden Mittel und gegebenenfalls dem wasserenthärtenden Mittel eine Behandlung mit einem geruchs-, geschmacks-, keim-, oder färbungsentfernenden Mittel erfolgen. Der Einsatz derartiger Mittel, die üblicherweise in Mengen von 1 bis 10 g/m<sup>3</sup> Rohwasser eingesetzt werden ist allgemein bekannt. Hierzu wird verwiesen auf Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 24, Seite 193 f. (1983).

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht das im Rahmen der Membranfiltration eingesetzte Membranfiltra-

tionssystem in Abhängigkeit von der Verunreinigung entweder aus einer reinen Ultrafiltrationsmembran, einer Umkehrosomosemembran, einer Nanofiltrationsmembran, einer Mikrofiltrationsmembran oder einer Kombination aus einer Mikrofiltrationsmembran, Nanofiltrationsmembran, Umkehrosomosemembran und Ultrafiltrationsmembran, Ultrafiltrations- und Umkehrosomosemembran, einer Kombination aus einer Umkehrosomose- und Umkehrosomose- oder Elektrodialysmembran oder einer Kombination aus einer Umkehrosomose- und einer Elektrodialysmembran.

Der vorliegenden Erfindung liegt weiterhin die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung zur Durchführung des vorgenannten Verfahrens bereitzustellen, enthaltend wenigstens einen Vorfilter, wenigstens einen Reaktor zur Behandlung des gegebenenfalls vorfiltrierten Rohwassers mit einem Dechlorierungsmittel und gegebenenfalls einem enthärtenden Mittel sowie wenigstens einem Membranfilter.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorgenannten Vorrichtung kann bereits in dem vorgenannten ersten Reaktor ein Membranfilter vorhanden sein.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem/den Membranfilter(n) um einen Ultrafiltrations-, Reversed Osmosis- und/oder Mikrofiltrationsmembransystem.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung dient der Vorfilter zur Feinfiltration.

Die Notwendigkeit dieser Kombination ergibt sich aus der Zusammensetzung der Wasserinhaltsstoffe, die eine reine Membranfiltration aus nachfolgend beschriebenen Gründen nicht zulassen.

Das sogenannte abgebadete Wasser (Schwimmbadwasser), welches bis zum erlaubten Grenzwert mit gebundenem Chlor (Organochlorverbindungen) kontaminiert ist, enthält außerdem freies reaktionsfähiges Chlor und eine Vielzahl von organischen nichtchlorierten Verbindungen. Diese nichtchlorierten Organika sind weitestgehend deshalb nicht chloriert, weil bei der geringen Konzentration der für die Reaktion notwendige Kontakt bzw. die Kontaktzeit fehlte. Die der Erfindung zugrunde liegenden Untersuchungen haben gezeigt, daß der Großteil der Organochlorverbindungen nicht im Schwimmbecken oder im Schwallwasserbehälter entsteht, sondern durch die intensive Vermischung in den Kreislumpen und Filtern des Beckenwasser-Umlaufsystems.

Tangentialfluß-Membranfiltrationssysteme benötigen im Filtermodul eine hohe Strömungsgeschwindigkeit. Nur durch eine hochturbulente Strömung läßt sich eine Belagbildung auf der Membran oder eine Konzentrationspolarisierung verhindern und die Leistung des Membranfilters über einen langen Zeitraum erhalten. Aus diesem Grund wird bei der Tangentialfluß-Filtration das Wasser mit hoher Strömungsgeschwindigkeit im Kreislauf gehalten und zwecks Erhöhung der Reinwasserausbeute nur ein geringer Teil des Kreislaufwassers (10 bis 15%) als Abwasser ausgesondert. Der ständige Permeatfluß führt daher innerhalb des Kreislaufs zu einer erhöhten Konzentration an Kontaminanten und damit zwangsläufig zu einer erheblichen Erhöhung der Chlorierungs-Reaktion. Die vorhandenen und im Membrankreislauf gebildeten Organochlorverbindungen (AOX) führen bei einer Wasserrückgewinnung von 85 bis 90% und einem Abwasseranteil von 10 bis 15% zu einer AOX-Konzentration, die die gesetzlich zulässigen Werte in den meisten Fällen überschreitet und in biolo-

gische Kläranlagen zu weiteren Problemen führt.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand einer Zeichnung illustriert. Es zeigen in schematischer Darstellung:

Fig. 1 eine Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, mit vorgeschaltetem Reaktor und nachgeschalteter einstufiger Membranfiltration, wo mit folgenden Ziffern bezeichnet ist:

- 1 Vorfilter
- 2 Reaktor
- 3 Membranfilter
- 5 Druckerhöhungspumpe
- 6 Umwälzpumpe
- 7 Rücklaufdrossel
- 8 Abwasserdrossel
- 9 Sensor

Fig. 2 eine weitere Ausführung einer derartigen Anlage, bei der als Reaktor eine im Ultra- oder Mikrofiltrationsbereich arbeitende Membraneinheit benutzt wird und gleichzeitig eine Vorfiltration erfolgt, die eine Belastung der im Nano- bzw. Umkehrosmosebereich arbeitenden zweiten Membraneinheit durch feinste Schwebeteilchen, Bakterien, Viren, Eiweißkörper usw. verhindert, wo mit folgenden Ziffern bezeichnet ist:

- 1 Vorfilter
- 2 Reaktor/Membranfilter Stufe 1
- 4 Membranfilter Stufe 2
- 6 Umwälzpumpe Stufe 1
- 7 Rücklaufdrosseln
- 8 Abwasserdrosseln
- 9 Sensor
- 10 Druckerhöhungspumpe Stufe 2
- 11 Umwälzpumpe Stufe 2

Fig. 3 eine Kombination der Anlagen gem. Fig. 1 und Fig. 2 mit vorgeschaltetem Reaktor und nachgeschalteter zweistufiger Membranfiltration gem. Beschreibung zu Fig. 2, wo mit folgenden Ziffern bezeichnet ist:

- 1 Vorfilter
- 2 Reaktor
- 3 Membranfilter Stufe 1
- 4 Membranfilter Stufe 2
- 6 Umwälzpumpe Stufe 1
- 7 Rücklaufdrosseln
- 8 Abwasserdrosseln
- 9 Sensor
- 10 Druckerhöhungspumpe Stufe 2
- 11 Umwälzpumpe Stufe 2

Die in Fig. 1 dargestellte Anlage weist einen Vorfilter 1 auf, der entweder zur Feinfiltration des aus dem Badtechnik-System anströmenden Wassers dient, wenn die Anlage mit Beckenrücklaufwasser betrieben wird, oder, sofern die Anlage in den Beckenvorlauf — nach Filtration durch badeigenen Sandfilter — geschaltet ist, als Schutzfilter gegen eventuelle Grobteilchen. Das Vorfiltrat strömt in den Reaktorbehälter, wobei entweder in die Vorfiltration oder separat in den Reaktorbehälter, die für die Reaktionen benötigte, Hilfsmittellösung (Reagenzien, chlorentfernende Mittel, wasserenthärtende Mittel + gegebenenfalls Katalysator(en)) zudosiert wird.

Der Reaktor kann entweder als Behälter mit eingebautem Rührwerk oder als Statik-Mischer in einem Rohr — inline-Mischer — ausgeführt sein, wenn auf eine katalytische Beschleunigung der Reaktion verzichtet werden kann (z. B. in Kleinanlagen), oder mit umweltverträglichen wasserlöslichen Katalysatoren gearbeitet wird, die mit dem Abwasser ausgeschieden werden, aber auch als Katalysereaktor mit Festbettkatalysatoren — nach inline-Mischer — betrieben werden.

Auch ein Kreislaufreaktor mit aufgeschlammtem Katalysator und anschließender Katalysator-Trennung und Rückführung ist verwendbar. In Fig. 1 ist zur vereinfachten Darstellung ein Rührreaktor mit Mehrscheiben-Rührer dargestellt.

Der Abstrom des Reaktors ist mit der Anströmseite einer regelbaren Druckerhöhungspumpe verbunden, die den, im Membrankreislauf notwendigen, Druck aufbaut. Dieser Druck kann entsprechend der verwendeten Membran, zwischen 2 bis 100 bar liegen.

Wenn mit niedrigem Salzrückhalt (z. B. zwischen 50 bis 80%) gearbeitet werden kann oder soll, ist eine im Nanofiltrationsbereich arbeitende Membran ausreichend, deren typischer Arbeitsdruck-Bereich zwischen 2 bis 20 bar liegt. Wird eine Membran mit hohem Salzrückhalt (z. B. 80 bis 99% Salzrückhalt) benutzt, dann arbeitet der Filter bereits im Umkehrosmosebereich. Hier muß zusätzlich der osmotische Druck überwunden werden, so daß entsprechend höherer Druck notwendig wird. Typischer Arbeitsdruckbereich für die Umkehrosmose (RO) ist für low-pressure-RO-Membranen 5 bis 30 bar und für normal-pressure-RO-Membranen 25 bis 100 bar.

Nach der Füllung des Membranfiltrations-Systems, bestehend aus Membranmodul(en) 3, Umlaufleitung, mit Meß- und Steuereinrichtungen und der Umwälzpumpe 6, erzeugt die Umwälzpumpe 6 die, für die Tangentialfiltration notwendige, hohe Filterüberströmung mit geringem Umwälzdruck (typisch 2 bis 5 bar), wobei die Filterüberströmung, je nach verwendetem Membranmodul, das 2- bis 10fache des Permeatvolumens erreicht. Die aus Gründen des geringeren Energiebedarfs kleinere Hochdruckpumpe hat dann lediglich die Aufgabe den Umwälzkreislauf auf den notwendigen Betriebsdruck aufzupumpen. Hierzu wird lediglich das Fördervolumen benötigt, das dem Volumen von Permeat (Reinwasser) und dem Volumen des, dem Kreislauf kontinuierlich entzogenen Abwassers, entspricht. Zur Verhinderung eines Strömungskurzschlusses ist der Umwälzkreislauf mit der regelbaren Rücklaufdrossel 7 ausgestattet und enthält für die kontinuierliche Abwasserausschleusung die regelbare Abwasserdrossel 8. Zur Regelung der Hochdruckpumpe dienen die Werte des Sensors 9, der entweder den Anström-Druck oder das Anströmvolumen ermittelt.

Die Fig. 2 und 3 zeigen Anlagenvarianten, die z. B. dann interessant sein können, wenn die Aufbereitungsanlage, entweder im Beckenabstrom bei gleichzeitig hohem Schwebstoffanteil (z. B. Freibadbetrieb), arbeiten soll, oder ein Mischwasser aus Beckenwasser und Fluß- bzw. Brack- oder Brunnenwasser etc. aufbereitet werden soll. Sie ermöglichen nicht nur die Aufbereitung des Beckenwassers, sondern erzeugen gleichzeitig aus kostengünstigem Brunnen-, Fluß-, Brack- oder Regenwasser zusätzliche Reinwassermengen für den Ausgleich der Wasserverluste aus Abwasser, Wasser-Verdunstung und Verschleppung.

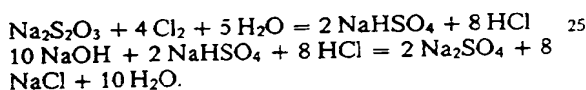
Fig. 2 stellt eine Anlagenvariante dar, bei der als Reaktor, unter Verzicht auf Feststoffkatalysatoren, ein Membranfiltrationskreislauf benutzt wird, der üblicherweise im Mikro- oder Ultra-Filtrationsbereich arbeitet. Das aus dem Vorfilter 1 kommende Vorfiltrat wird, nach Zudosierung der Hilfsmittellösung, von der Umwälzpumpe 2 der ersten Membranfilterstufe 2, die zugleich Reaktor ist, zugeführt. Auch hier wird mit der für die Tangentialfiltration notwendigen, hohen Überströmung des Membranmoduls gearbeitet. Der Druck liegt jedoch nur in einem Bereich von 1 bis 10 bar, typischerweise bei

2 bis 3 bar. Die Volumina des Rücklaufs und Abwassers 1 werden durch verstellbare oder regelbare Drosseln eingestellt. Das Permeat 1 fließt der zweiten Membranfilterstufe zu, deren Arbeitsweise unter Fig. 1 bereits erläutert wurde.

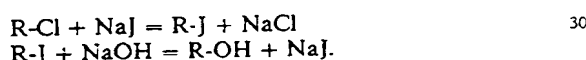
Fig. 3 zeigt letztlich eine Anlagenvariante, bestehend aus Vorfilter und Reaktor, deren Funktionsweise und Reaktorvarianten in Fig. 1 beschrieben wurde. Hier wurde lediglich die Membranfiltration zweistufig ausgeführt. Die erste Membranfilterstufe arbeitet hier, wie unter Fig. 2 beschrieben, im Mikro- bzw. Ultrafiltrationsbereich, wobei alle Schwebstoffe und Keime entfernt werden. Der sehr feinporigen RO-Membran wird hierdurch bereits hygienisch einwandfreies Wasser zugeführt, so daß eine Belagbildung durch organische Schwebstoffe bzw. das Aufwachsen eines Bakterien- oder Pilzrasens auf der Membran (Biofouling) verhindert wird.

Im Reaktor können folgende, lediglich beispielhaft und, aufgrund der sehr komplex ablaufenden Vorgänge, vereinfacht dargestellte Reaktionen ablaufen:

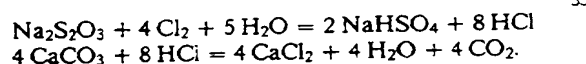
#### 1. Entfernung von freiem Chlor



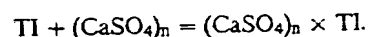
#### 2. Dechlorierung von Organochlorverbindungen



#### 3. Entfernung von freiem Chlor und Calciumcarbonat (Wasserhärtebildner)



#### 4. Verhinderung des Kristallwachstums durch Treshold-Inhibitoren (TI)



Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend durch ein Ausführungsbeispiel näher erläutert.

In einer Anlage gemäß Fig. 2 wurde ein typisches Badwasser in Form eines genutzten Beckenwassers mit einer Wasserhärte von etwa 340 dH in einer Menge von 10 m<sup>3</sup> während einer Zeit von 6 Stunden min mit einem chlorentfernenden Mittel (Zusammensetzung: 5 Gew.-% Natriumthiosulfat, 12 Gew.-% Natriumhydroxid in Form einer 50% wäßrigen Lösung, Granulat, 3 Gew.-% eines wasserlöslichen organischen oder anorganischen Bromids oder Iodids, hier NaI) und ein wasserenthärtendes Mittel auf Basis von Phosphonsäuren oder niedermolekularen Polycarbonsäuren, hier PBTC zugefügt. Man erhält so, ausgehend von dem vorgenannten Rohwasser, ein Reinwasser mit folgenden Kenndaten:

- gebundenes Chor < 0,1 mg/l
- freies Chlor, nicht nachweisbar
- Reduzierung an Salz, insbesondere Natriumchlorid, etwa 90%
- Reduzierung der Wasserhärte (Calcium und Magnesium) um etwa 99%
- Erhalt einer Wasserhärte von < 1° dH

— ohne Keime.

Das so erhaltene Wasser entspricht einem Reinwasser mit Trinkwasser- bzw. Brunnenwasser ähnlicher Qualität.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufbereitung von Chlor und gegebenenfalls chlororganische Verbindung enthaltendem Rohwasser, dadurch gekennzeichnet, daß
  - wenigstens eine Behandlung mit wenigstens einem chlorentfernenden Mittel und
  - wenigstens eine wenigstens einstufige Membranfiltration des behandelten Wassers erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch die Behandlung mit dem chlorentfernenden Mittel das im Rohwasser enthaltene freie Chlor und/oder die dort enthaltenen chlororganischen Verbindungen dechloriert werden.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß vor, während oder nach der Behandlung mit dem chlorentfernenden Mittel eine Behandlung mit einem wasserenthärtenden Mittel erfolgt.
4. Verfahren nach vorstehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Chlor und gegebenenfalls chlororganische Verbindung enthaltendem Rohwasser um ein Badewasser, insbesondere um ein Schwimmbadwasser handelt.
5. Verfahren nach vorstehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß vor, während oder nach der Behandlung mit dem chlorentfernenden Mittel eine Behandlung mit einem geruchs-, geschmacks-, keim- oder färbungsentfernenden Mittel erfolgt.
6. Verfahren nach vorstehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß die Membranfiltration in Abhängigkeit von der Verunreinigung entweder durch eine reine Ultrafiltrationsmembran, eine Umkehrosomosemembran, eine Mikrofiltrationsmembran oder eine Kombination aus einer Ultrafiltrations- und Umkehrosomosemembran, einer Kombination aus einer Umkehrosomose- und Umkehrosomose- oder Elektrodialysemembran oder einer Kombination aus einer Umkehrosomose- und einer Elektrodialysemembran besteht.
7. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Ansprüchen 1 bis 6, enthaltend:
  - wenigstens einen Vorfilter (1),
  - wenigstens einen Reaktor (2) zur Behandlung des gegebenenfalls vorfiltrierten Rohwassers mit dem Dechlorierungsmittel und gegebenenfalls einem enthärtenden Mittel sowie
  - wenigstens eines Membranfilters (3, 4).
8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktor (2) einen Membranfilter aufweist.
9. Vorrichtung nach Ansprüchen 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Membranfilter (3, 4) ein Ultrafiltrations-, Reversed Osmosis und/oder Mikrofiltrationsmembransystem ist.
10. Vorrichtung nach Ansprüchen 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Vorfilter (1) zur Feinfiltration dient.
11. Verwendung eines chlorentfernenden Mittels gemäß Anspruch 2 sowie gegebenenfalls eines was-

serenthartenden Mittels nach Anspruch 3 zur Behandlung von Badewasser, insbesondere Schwimmbadwasser.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

Fig.1

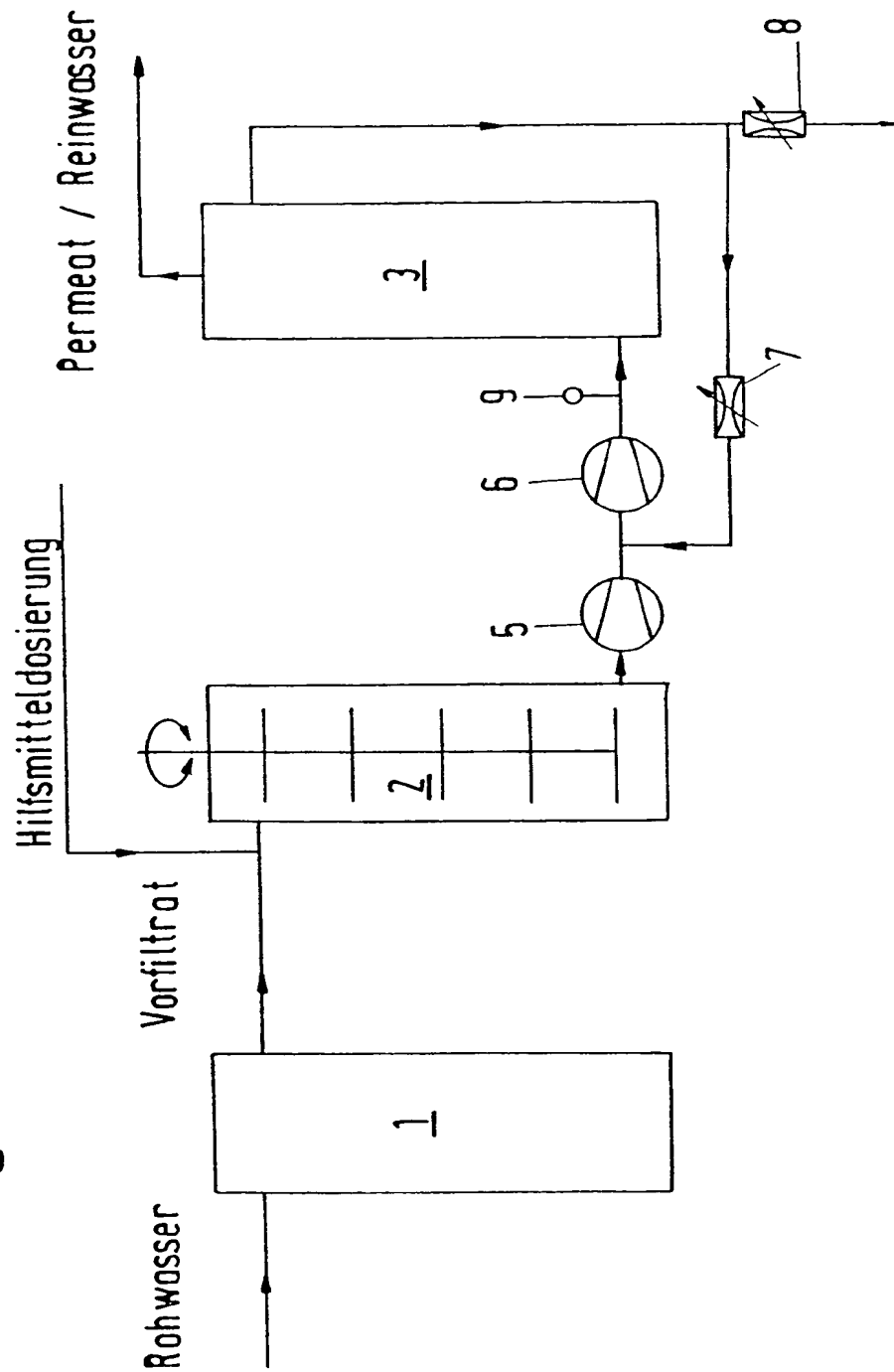




Fig.2

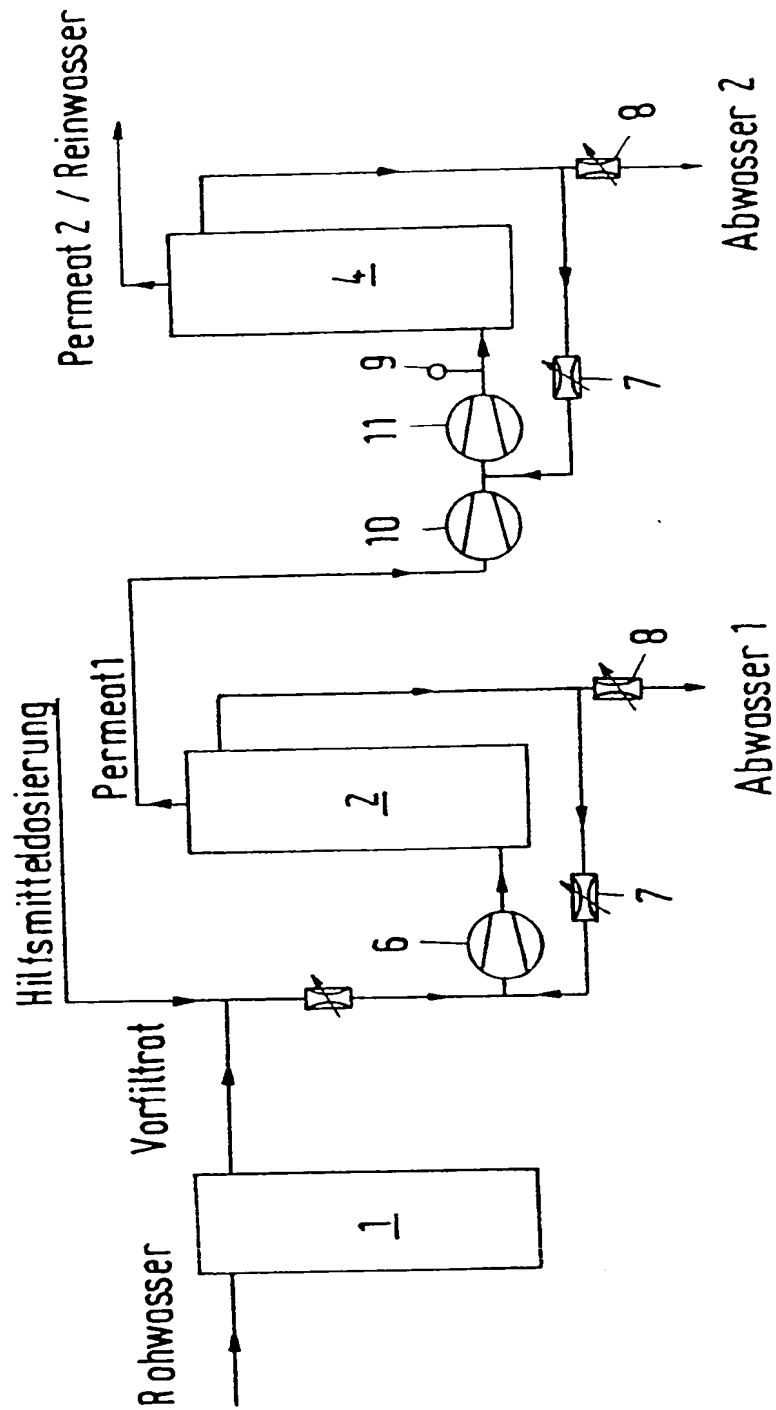


Fig. 3

